

## GROUP III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

Publication number: JP5097593 (A)

Also published as:

Publication date: 1993-04-20

JP 2864808 (B2)

Inventor(s): SHIBATA MASATOMO; INADA TOMOKI

Applicant(s): HITACHI CABLE

Classification:

- International: C30B27/02; C30B29/40; H01L21/208; C30B27/00; C30B29/10; H01L21/02; IPC1-7: C30B27/02; C30B29/40; H01L21/208

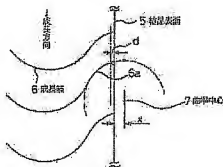
- European:

Application number: JP19910257930 19911004

Priority number(s): JP19910257930 19911004

Abstract of JP 5097593 (A)

**PURPOSE:** To easily provide the subject single crystal low in lineage and dislocation density, also uniform in the electrical properties on the wafer surface. **CONSTITUTION:** The objective GaAs compound semiconductor single crystal grown by pulling up method. The dislocation density in this crystal is  $100000/\text{cm}^2$ . The central part of a grown band 6 observed in the plane containing the single crystal growing axis is convex toward its growing direction. The peripheral part of the grown band 6 is concave toward the growing direction, and the curvature center 7 of the concave surface 6a is situated outside the crystal. The concave design being queered for the location of the curvature center 7 falls within the range of 0.2-0.5 in the crystal solidification rate and also falls within the range from the outside of 3/5 times the crystal diameter to the inside of 2mm from the crystal surface 5. Thus, the objective single crystal having good quality till its end is obtained without causing lineage and polycrystal formation.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

特開平5-97593

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/40		A 7821-4G		
	27/02	9151-4G		
	29/40	5 0 1 A 7821-4G		
H 0 1 L 21/208		P 7353-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-257930

(22)出願日 平成3年(1991)10月4日

(71)出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72)発明者 柴田 真佐知

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72)発明者 福田 知己

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社日高工場内

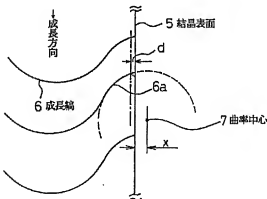
(74)代理人 弁理士 松本 孝

(54)【発明の名称】 I I I - V 族化合物半導体単結晶

(57)【要約】

【目的】リネージや転位密度が少く、ウェハ面内の電気特性分布も均一で製造を容易とする。

【構成】引上法によりGaAs化合物半導体単結晶は育成される。この結晶中の転移密度は100,000個/cm<sup>2</sup>以下とする。単結晶の成長軸を含む面内で観察される成長縞6の中央部は、成長方向に向かって凸面形状を有する。成長縞6の周辺部は成長方向に向かって凹面形状を有し、その凹面6aの曲率中心7が結晶の外部に位置する。この曲率中心7の位置が結晶外部にあることが要求される成長縞の凹面形状は、有効性の観点から、少なくとも、結晶の固化率が0.2〜0.5の範囲に含まれ、かつ、結晶の直径の3/5より外側で結晶表面5から2mm内側までの範囲に含まれるものである。これにより、リネージの発生や多結晶化は起きず、結晶終端部まで良質な結晶となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 引上法により形成される単結晶の成長軸を含む面内で観察される成長線の中央部が、成長方向に向かって凸面形状を有するIII-V族化合物半導体単結晶において、前記成長線の周辺部が成長方向に向かって凹面形状を有し、その凹面の曲率中心が結晶の表面上または結晶の外部に位置することを特徴とするIII-V族化合物半導体単結晶。

【請求項2】 前記結晶中の転移密度が $100,000$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に項記載のIII-V族化合物半導体単結晶。

【請求項3】 前記結晶の固化率が $0.2\sim0.5$ の範囲に含まれる成長線の凹面形状において、その凹面の曲率中心が結晶の表面上または結晶の外部に位置することを特徴とする請求項1または2に記載のIII-V族化合物半導体単結晶。

【請求項4】 前記結晶の直径の $3/5$ より外側で結晶表面から $2\text{mm}$ 内側までの範囲に含まれる成長線の凹面形状において、その凹面の曲率中心が結晶の表面上または結晶の外部に位置することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のIII-V族化合物半導体単結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は均一性に優れたIII-V族化合物半導体単結晶に係り、特にリネージの発生を低減したものに關する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、液体封止引上法（LEC法）により育成した単結晶はリネージと称される転位列が発生しやすい。これを防止するために従来、固液界面形状を中央部が成長方向に向かって凸状となるようにし、かつその湾曲率を $0.1$ より大きくするという提案がなされている（特開平2-267198号公報）。これによればリネージが単結晶の成長とともに結晶表面から消滅し、単結晶内部で増殖しなくなり良質の単結晶が得られるとされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述した従来技術のように、固液界面形状を中央部が成長方向に向かって凸状となるようにしても、周辺部が成長方向に向かって凹状となりやすい。このように固液界面形状が、凸状と凹状の複合形状（アルファベットの“M”に形が似ていることから、M型形状と称される）になり易い傾向を有するため、結晶成長の間、固液界面形状を単調な凸形状に保ち続けるためには、非常に高度な温度制御技術を必要とする。このため固液界面を湾曲率 $0.1$ より大きい凸状に制御することは、実用上極めて困難であった。

【0004】 本発明の目的は、中央部のみならず周辺部の固液界面形状も制御することによって、前記した従来

技術の欠点を解消し、制御性が容易でリネージの少ない良質のIII-V族化合物半導体単結晶を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、引上法により形成される円柱状の単結晶であって、この単結晶の成長軸を含む面内で観察される成長線の中央部が、成長方向に向かって凸面形状を有するIII-V族化合物半導体単結晶において、成長線の周辺部が成長方向に向かって凹面形状を有し、その凹面の曲率中心が結晶の表面上または結晶の外部に位置するようにしたものである。

【0006】 この場合において、結晶中の転移密度が $100,000$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。また、結晶の固化率が $0.2\sim0.5$ の範囲に含まれる成長線の凹面形状において、凹面の曲率中心が結晶の表面上または結晶の外部に位置することが好ましい。更に、結晶の直径の $3/5$ より外側で結晶表面から $2\text{mm}$ 内側までの範囲に含まれる成長線の凹面形状において、その凹面の曲率中心が結晶の外部に位置することが好ましい。

【0007】 III-V族化合物としては、GaAsを始めとしてGaP、InP、InAs等がある。また必要に応じてSi、S、Znその他のドーパントを含んでいてもよく、アンドープの高比抵抗の単結晶でも良い。

## 【0008】

【作用】 本発明は、転位が固液界面に対して垂直に伝播する性質のあることを考慮し、転位の伝播方向が界面凹面部の曲率中心に一致することに着目したものである。曲率中心が結晶表面上またはその外部に位置していると、転位はリネージを形成することなく結晶表面へ抜けて消滅する。曲率中心が結晶内部に位置していると、転位が結晶内部で集積してリネージを形成し、また新たな転位を発生する原因にもなるため、半導体素子の製造に使用するのが困難になる。また、結晶中の転位密度が $100,000$ 個/ $\text{cm}^2$ 以上の場合には、曲率中心が結晶外部に位置している場合でも、転位が伝播の途中でリネージを形成してしまうため良質な単結晶とならない。

【0009】 本発明において固化率が $0\sim0.2$ の範囲では、固液界面形状が種結晶先端の形状から安定形状へと移行する過渡期に相当するため、曲率中心位置を正確に求めることが難しい。また、この範囲では転位の集積もあまり進んでおらず、リネージや多結晶も発生しにくい。固化率が $0.5$ を越えると、融液深さが少なくなり、界面形状が対流の影響を受けて変化するの、曲率中心位置を制御することが難しい。しかし、固化率 $0.5$ までの範囲内で曲率中心位置が結晶内部に入っていなければ、それ以降もすぐにはリネージの発生や多結晶化は起きず、結晶終端部まで良質な結晶を得ることが可能である。

【0010】 また、結晶表面から内部へ $2\text{mm}$ 程度入っ

た範囲の結晶表面のごく近傍においては、転位は固液界面形状によらず、結晶表面へ抜けて消滅してしまうため、この範囲で凹面形状の曲率中心位置を求めても、結晶の良否を決定できない。また結晶直径 $\times 3/5$ より内側では、通常、成長線は凸面形状を有するから、この凸面形状に反して、凹面形状を有する結晶は結晶中央部でリネージが発生し良質な結晶と有ならない。

【0011】本発明の単結晶はLFC法により成長させるが、成長線又は固液界面形状の制御は、成長の際の温度場(ホットゾーン)を制御することにより行う。ホットゾーンの制御の方法としては、炉内の結晶成長方向に沿って設置した複数段のヒータの出力バランスを変えることにより、容易に行うことができる。アンドープ単結晶のように成長線の観察が困難な場合には適当なドーパントを添加した単結晶を成長させて、成長条件を決定するのがよい。

#### 【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1～図3を用いて説明する。図2は、LFC法により育成されたIII-V族化合物半導体単結晶であって、その単結晶の成長軸を含む面での縦断面で観察した成長線の一例を示す模式図である。III-V族化合物単結晶1の結晶成長開始端2から結晶成長末端3に至って、結晶成長の際の固液界面形状を示す成長線4が観察される。成長線4の形状は結晶中央部で成長方向に向かって凸面形状になり、結晶周辺部で成長方向に向かって凹面形状になるM型形状をしている。本実施例では、この周辺部に現れる成長線4の凹面の曲率中心が結晶の外部に位置する。

【0013】図1に、この曲率中心位置の一例を説明する単結晶成長線の部分図を示す。曲率中心7は結晶表面5から内部へ $d=20\text{mm}$ 入った所までの範囲で成長線6の凹面部6aを円近似し求めた。図示するように凹面の曲率中心7は結晶の外部に位置し、結晶表面5からの距離をXで示してある。この距離Xは0以上であればよい。

【0014】さて、上記のような単結晶を得るには、図3に模式的に示すLFC法の単結晶引上装置を使う。この装置は3段階構成のヒータを有する。ここでは、単結晶としてGaAsを選んだ。結晶成長雰囲気の不活性ガス

を導入して加圧するための压力容器8内に、ルツボ15を収容する。ルツボ15内に収容したGaAs原料および封止剤を溶かして、GaAs融液11を液体封止剤10で覆い、Asの解離を防止する。ルツボ15と同心円状にリング状の抵抗加熱ヒータ16が設けられる。抵抗加熱ヒータ16は、結晶成長線または固液界面形状を制御するための温度場を容易に作り出すために、結晶成長方向に沿った3段階構成になっており、上から順に上部ヒータ12、中部ヒータ13、下部ヒータ14となっている。装置内のホットゾーンはこれら上、中、下、の3つのヒータ12、13、14に流す電流出力バランスを調節することにより行う。本実施例のように、周辺部に形成される成長線の凹面の曲率中心が、結晶の外部に位置する単結晶を得るためには、各ヒータ12、13、14の出力を、上部ヒータ12、下部ヒータ14、中部ヒータ13の順に大きくなるように設定する。

【0015】この引上装置に直径200mmのPBN製ルツボを使用して、10kgのSiを含有するGaAs多結晶及び1500gの $\text{B}_2\text{O}_3$ を収容し、20気圧のアルゴンガス雰囲気下で直径約100mmのGaAs単結晶を引き上げた。単結晶の成長方位は〈100〉方向の引上げである。このようにして引き上げたGaAs単結晶は直径約100mm、全長約200mmで $a\sim 3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ のSiを含有している。このGaAs単結晶を成長線の観察に供するため、引上液を含む(100)断面を $10^\circ\text{C}$ 以下、白色光照射下で、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ エッチング液中でエッチングし、成長線を抽出した。

【0016】既に図1で説明したように、成長線6の周辺部に現れる凹面6aの曲率中心7の位置は、結晶表面5からの距離Xで表す。X>0のときは曲率中心7が結晶外部に位置していることを、またX<0のときは結晶内部に位置していることを意味している。表1は本発明の実施例を示し、曲率中心7が結晶外部に位置している結晶の転移密度及びリネージの有無を表したものである。転移密度は、結晶の全域に亘って少なく、リネージも結晶成長末端でわずかに見られるだけである。

#### 【0017】

【表1】

固化率	X 値 (mm)	転 位 密 度 ( $\text{cm}^{-2}$ )	リネージの有無
0.2	82.1	59,000	無 し
0.3	97.4	40,000	無 し
0.4	72.2	36,000	無 し
0.5	70.1	37,000	無 し
0.6	73.4	37,000	無 し
0.7	68.4	39,000	無 し
0.8	61.2	47,000	無 し
0.9	59.1	54,000	わずかにあり

【0018】比較例として、曲率中心7が結晶内部に位置している結晶の例を表2に示す。転位密度は結晶の末端に近づくほど増加していき、固化率0.6以降ではリ

ネージが非常に強く表れていた。

【0019】

【表2】

固化率	X 値 (mm)	転 位 密 度 ( $\text{cm}^{-2}$ )	リネージの有無
0.2	2.1	62,000	無 し
0.3	-6.2	58,000	無 し
0.4	-1.2	61,000	無 し
0.5	-3.4	74,000	わずかに有り
0.6	-2.6	81,000	多数有り
0.7	-2.1	99,000	多数有り
0.8	-6.1	>100,000	多結晶化

【0020】以上述べたように本実施例によれば、結晶周辺部の成長結に現れる凹面の曲率中心を結晶外部に来るようにしたことにより、固液界面の中央部が、あまり

凸状でなくともリネージの少ない単結晶を得ることができ、(100)ウェハを切り出したとき、不純物の偏析によるウェハ面内の電気特性の分布の不均一を少

なく抑えることができる。

【0021】なお、上述した実施例では、成長縞の凹面部を円で近似して曲率中心の位置を決定したが、本発明はこれに限定されるものではなく、円近似が困難な場合は、楕円近似をして曲率中心を求めるようにしてもよい。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、固液界面が一定の複合形状をもつように制御された単結晶になっているので、リネージや駆位密度の少ない良質なIII-V族化合物半導体単結晶を得ることができ、また、固液界面が単調に凸状な単結晶に比べて製造も容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る曲率中心位置の一例を示す単結晶成長縞の部分図。

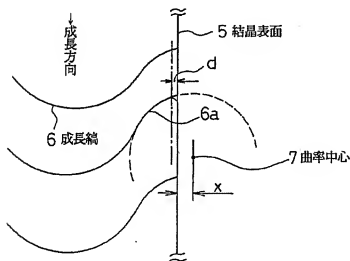
【図2】単結晶の成長軸を含む縦断面で観察した成長縞の一例を示す模擬図。

【図3】本実施例のGaAs単結晶を製造するためのEC法の引上成長装置の一例を示す縦断面図。

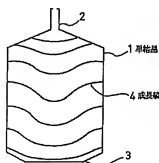
【符号の説明】

- 1 単結晶
- 4 成長縞
- 5 結晶表面
- 6 成長縞
- 6a 周辺部に現れる成長縞の凹面部
- 7 成長縞凹面の曲率中心
- 8 压力容器
- 9 III-V族化合物半導体単結晶
- 10 液体封止剤
- 11 GaAs原料融液
- 12 上部ヒータ
- 13 中部ヒータ
- 14 下部ヒータ

【図1】



【図2】



【図3】

